UNTERSUCHUNGEN ÜBER DOPPELBRECHUNG FLÜSSIGER KRISTALLE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

ACAD
LUGDBAT
BIBL

VORGELEGT VON

ERHARD LEHMANN

AUS SONNEWALDE (N.-L.).

HALLE a. S.
HOFBUCHDRUCKEREI VON C. A. KAEMMERER & CO.
1910.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. **E. Dorn.**

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548101_0118

Inhalt.

		Seite
I.	Einleitung	7— 8
II.	Das Versuchsmaterial	8—10
III.	Methode, Beschreibung und Aichung der Apparate	10—27
	a) Lichtquellen	10
	b) Kupferapparat von Dorn	10—17
	c) Polarisationsapparat von Fuess . . .	18—20
	d) Dickenmesser von Zeiss und Hommel	20—23
	e) Optische Dickenmessung	23—27
IV.	Ergebnisse	27—44
V.	Schluss	44—45

Einleitung.

Es gibt eine Reihe von Verbindungen, die beim Aufschmelzen bezw. beim Abkühlen zunächst in einen trübflüssigen Zustand übergehen, in dem sie unter dem Polarisationsapparat starke Doppelbrechung zeigen. O. Lehmann,[1]) der Entdecker dieser Substanzen, fasste diese Schmelzflüsse als Aggregate fliessender oder flüssiger Kristalle auf. Gegen diese Deutung sind nun von verschiedenen Seiten Einwände gemacht worden, und gerade das trübe Aussehen dieser Flüssigkeiten hat den Gegnern, den Vertretern der Emulsionstheorie, die Hauptstütze für ihre Bedenken geboten. Wenn die Trübung auch, wie O. Lehmann hervorhebt, eigentlich selbstverständlich ist, so ist es doch ausserordentlich wichtig, dass D. Vorländer[2]) gemeinsam mit W. Kasten neue kristallinische Flüssigkeiten aufgefunden hat, welche „wie Wasser klar und durchsichtig" sind, und welche sich unter dem Ultramikroskop als „frei von jeder Trübung, Beimengung oder Suspension" erweisen. Die klare Flüssigkeit auf einer oder zwischen zwei Glasplatten ausgebreitet verhält sich wie ein klarer Dünnschliff, der aus einem einzigen Kalkspatkristall senkrecht zur Hauptaxe geschnitten ist.

Dieses Verhalten der Substanzen bot die Mittel zu einer genauen Bestimmung ihrer optischen Konstanten. Bisher waren auf diesem Gebiet nur wenige und auch nur ziemlich

1) O. Lehmann, Flüssige Kristalle.
2) D. Vorländer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41, p. 2034. 1908.

rohe Mesungen ausgeführt worden, so von O. Lehmann[1]) selbst und weiterhin von E. Sommerfeldt.[2])

Die ersten genauen Messungen wurden von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn[3]) vorgenommen, dem es gelang, nach einer neuen, eigenen Methode die Doppelbrechung für zwei der neuen Substanzen genau zu bestimmen und zwar für Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester und Äthoxybenzalamino-α-Äthylzimtsäureäthylester.

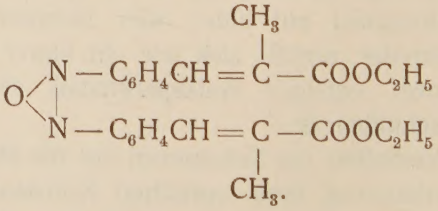
Es erschien nun wünschenswert, diese Untersuchungen auch für weitere Substanzen auszuführen. Auf Anregung und mit gütiger Unterstützung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn habe ich in der vorliegenden Arbeit noch zwei andere kristallinische Flüssigkeiten, die Herr Prof. Dr. D. Vorländer liebenswürdig zur Verfügung stellte, nach demselben Verfahren untersucht.

Das Versuchsmaterial.

Die behandelten Substanzen sind p-Azoxy-α-Methylzimtsäureäthylester und Phenylbenzalamino-α-Äthylzimtsäure-n-propylester.

Die Eigenschaften gibt W. Kasten[4]) wie folgt an:

Der p-Azoxy-α-Methylzimtsäureäthylester[4]) hat die Formel



1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. p. 661. 1900.
2) E. Sommerfeldt, Phys. Zeitschr. 9. p. 234. 1908.
3) E. Dorn u. W. Lohmann, Ann. d. Phys. 29. p. 533. 1909.
4) W. Kasten, Dissertation, Halle 1909. p. 26.

Er kristallisiert in orangegelben Blättchen aus und hat die Übergangspunkte 110°, 135°, 140°. Der Ester ist enantiotrop kristallinisch-flüssig; er besitzt 2, vielleicht auch 3 kristallinisch-flüssige Phasen. Beim Aufschmelzen entsteht eine pseudoisotrope kristallinische Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen in Stäbchen umlagert. Nach den Stäbchen folgt in der Hitze noch eine pseudoisotrope Flüssigkeit, die klar ist und im konvergenten, polarisierten Lichte ein Axenbild gibt. Ausserdem sind mindestens drei kristallinisch feste Phasen vorhanden.

Der p-Phenylbenzalamino-α-Äthylzimtsäure-n-propylester[1]) besitzt die Formel

$$C_6H_5C_6H_4CH = N - C_6H_4CH = \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} - COOC_3H_7.$$

Der Ester bildet eine enantiotrope und eine monotrop kristallinisch-flüssige Phase. Kristallinisch-flüssig I ist enantiotrop und pseudoisotrop, kristallinisch-flüssig II monotrop und bildet teilweise kleine Stäbchen.

Die Umwandlungen lassen sich folgendermassen darstellen:

p-Azoxy-α-Methylzimtsäureäthylester

$$\text{amorph.-fl.} \underset{}{\overset{140^0}{\rightleftharpoons}} \text{kr.-fl. I} \underset{}{\overset{135^0}{\rightleftharpoons}} \text{kr.-fl. II} \underset{}{\overset{110^0}{\rightleftharpoons}} \text{kr.-fest (I, II, III)}$$

p-Phenylbenzalamino-α-Äthylzimtsäure-n-propylester

$$\text{amorph.-fl.} \underset{}{\overset{135^0}{\rightleftharpoons}} \text{kr.-fl. I} \underset{}{\overset{118^0}{\longleftarrow}} \text{kr.-fest}$$

(ps)

kr.-fl. II

pseudoisotrop, teils Stäbchen.

Die Untersuchung für jede der Substanzen zerfiel in zwei Teile. Es wurde in erster Linie der Brechungskoeffizient für die isotrope Phase und für den ordentlichen Strahl

1) W. Kasten, Dissertation Halle 1909. p. 51.

der kristallinisch-flüssigen Phasen bestimmt, und zweitens der ausserordentliche Hauptbrechungskoeffizient aus den Ringen im konvergenten, polarisierten Licht.

Methode, Beschreibung und Aichung der Apparate.

a) Lichtquellen.

Die optischen Konstanten wurden für vier Lichtarten, Rot, Gelb, Grün und Blau bestimmt und zwar für folgende Linien des Spektrums:

Li-rot, $\lambda_1 = 6708$ Å.-E.
Na-gelb, $\lambda_2 = 5893$ „
Hg-grün, $\lambda_3 = 5461$ „
Hg-blau, $\lambda_4 = 4357$ „

Als Lichtquellen dienten für rotes und gelbes Licht Lithium und Natrium in der Flamme eines kräftigen Terquembrenners, für grünes und blaues eine Quecksilberbogenlampe in Quarz von Heraeus. Die anderen Strahlengattungen wurden durch Lichtfilter hinreichend beseitigt. Für rotes und blaues Licht wurden Filter der Neuen Photographischen Gesellschaft Steglitz-Berlin benutzt, für Grün ein Trog mit einer konzentrierten Lösung von Didymchlorür vermischt mit etwas Kaliumbichromat.

b) Kupferapparat von Dorn.

Die Bestimmung des Brechungskoeffizienten der isotropen Phase und des ordentlichen Strahles der kristallinisch-flüssigen Phasen wurde mit dem Apparat von Dorn[1]) vorgenommen. Die zu untersuchende Substanz wird zwischen

1) E. Dorn u. W. Lohmann, Ann. d. Phys. 29. p. 537. 1909.

die Hypotenusenflächen zweier gleicher rechtwinkliger Prismen aus sehr stark brechendem Glase gebracht. Zu diesem Zwecke erhitzt man die Prismen vorsichtig auf einem Kupferblech von der Form ⌐⌄¬, bis die Substanz, von der man eine Messerspitze voll auf die Hypotenusenfläche des einen Prismas gebracht hat, geschmolzen ist und legt sie mit den Hypotenusenflächen aneinander. Durch Pressen und gegenseitiges Verschieben erreicht man es, dass sich die Schmelze gleichmässig über die ganze Berührungsfläche verbreitet. Die Vorderfläche der Prismen ist ein Quadrat von 1 cm Seitenlänge, zusammengelegt bilden sie ein Parallelepiped von 1,73 cm Tiefe. Das sorgfältig gereinigte Doppelprisma bringt man in die Heizvorrichtung. Figur I stellt dieselbe in Parallelprojektion dar (die obere Platte K_2 ist abgehoben), Figur Ia und Ib zeigen Grundriss und Seitenansicht in natürlicher Grösse.

Auf dem 2 mm starken Neusilberblech N ist die aus 9 mm starkem Kupfer gearbeitete Grundplatte K_1 aufgeschraubt; zwischen beiden befindet sich eine wärmeisolierende Asbestschicht A von 6,5 mm Dicke. KK sind die Seitenwände des Apparates, zwischen denen sich das Doppelprisma befindet. Sie verjüngen sich nach vorn und hinten und lassen so den Durchblick DD frei. Die Deckplatte K_2 ist zum Abheben und Aufsetzen mit einem Neusilberstift G versehen, der am oberen Ende eine Elfenbeinkugel E trägt, die als guter Wärmeisolator zum Anfassen dient. K_2 ist wie die Grundplatte aus 9 mm dickem Kupfer hergestellt. Beide Platten tragen seitliche Kupferstäbe S_1 und S_2 von 36 mm Länge und 9 mm Durchmesser. Der untere S_1 kann durch Abschrauben des äusseren Teiles S'_1 auf die halbe Länge verkürzt werden. Vorder- und Hinterfläche können durch mikroskopische Deckgläser verschlossen werden. Die Öffnung T dient zur Aufnahme eines dünnen Stabthermometers.

Die Heizung wurde entweder durch Flammenerwärmung oder auf elektrischem Wege bewerkstelligt.

Bei der Flammenerwärmung liess man die Cu-Stäbe durch die Flammen kleiner Bunsenbrenner umspülen und überliess dann den Apparat, nachdem er bis zu der gewünschten Temperatur erwärmt worden war, der Abkühlung, wobei das Prisma abnehmende Temperaturen durchlief.

Bei der elektrischen Heizung wurden passende Glasröhren, die mit Nickeldraht bewickelt und mit einer Asbestverkleidung versehen waren, auf die Ansätze geschoben. Es konnte nun ebenfalls vermittels des elektrischen Stromes der Cu-Apparat auf eine gewünschte Temperatur gebracht und der Abkühlung überlassen werden. Jedoch wurde die elektrische Heizung meistens zur Erzeugung konstanter Temperaturen benutzt. Durch Variieren eines in den Stromkreis der Heizspulen geschalteten Regulierwiderstandes gelang es leicht, bei einem gewünschten Punkte, z. B. 125°, die Temperatur konstant zu halten oder noch besser, sie in einem ganz kleinen Intervall zu steigern und zu verringern, z. B.:

$$\left.\begin{array}{l} 125{,}2^0 \text{ fallend} \\ 124{,}9^0 \text{ steigend} \\ 125{,}0^0 \text{ fallend} \end{array}\right\} \text{Mittel } 125{,}03^0.$$

Auf die Bestimmung der wirklichen Temperatur in der Mitte des Doppelprismas war die grösste Sorgfalt verwendet worden. Ich durfte denselben Apparat benutzen, den Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn[1]) bei der Untersuchung der beiden in der Einleitung genannten Substanzen nach folgendem Verfahren berichtigte:

Das benutzte Thermometer wurde auf ein in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüftes Thermometer bezogen und die Angaben durch die Korrektur wegen des herausragenden Fadens berichtigt nach der Formel

$$t = t' + n\,(t' - d)\,0{,}000157$$

wobei n die in Graden ausgedrückte Länge des herausragenden Fadens, d die mittlere Temperatur 25° und t' die

1) E. Dorn u. W. Lohmann, Ann. d. Phys. 29. p. 537. 1909.

abgelesene Temperatur bedeutet. Trotz der guten Wärmeleitung des Kupfers war es doch nicht wahrscheinlich, dass die Angaben des Thermometers mit den wirklichen Temperaturen im Innern des Doppelprismas identisch waren. Das Doppelprisma wurde durch ein gleichgrosses Glasprisma ersetzt, das mit einer bis zur Mitte gehenden Bohrung versehen war. In diese wurde die Lötstelle Eisen-Konstantan eines Thermoelementes gebracht, und der Zwischenraum mit verriebenem, angefeuchtetem Asbest ausgefüllt. Vorher war das Thermoelement graduiert worden und zwar in der Weise, dass die Lötstelle Eisen-Konstantan mit einem Normalthermometer in ein elektrisch geheiztes Ölbad, die Lötstellen Eisen-Kupfer und Konstantan-Kupfer in kleine von Eis umgebene Petroleumbäder gebracht wurden. Die Kupferdrähte führten zu einem Siemens'schen Millivoltmeter, dessen Angaben für geeignete Temperaturen abgelesen wurden. Das Glasprisma mit dem Thermoelement wurde in die Heizvorrichtung gebracht und die Angaben des bei T sitzenden Thermometers mit denen der thermoelektrischen Vorrichtung verglichen für alle Arten der Erwärmung, die bei den Beobachtungen vorkamen: Flammenerwärmung mit folgender Abkühlung, elektrische Heizung mit folgender Abkühlung oder auf konstante Temperatur. In Tabelle I sind die Gesamtkorrektionen der Thermometerablesung zusammengestellt.

Temperatur	Flammenerwärmung, Abkühlung		elektrische Erwärmung	
	mit Deckgläsern	ohne Deckgläser	Abkühlung mit Deckgläsern	konstante Temp.
160°	+ 3,5°			
150°	+ 3,6°	+ 3,7°		
140°	+ 4,3°	+ 2,9°	+ 2,6°	+ 2,1°
130°	+ 3,8°	+ 2,9°	+ 4,1°	+ 1,7°
120°	+ 3,6°	+ 3,2°	+ 2,3°	+ 1,4°
110°	+ 3,2°	+ 2,8°	+ 3,8°	+ 1,2°
100°	+ 2,4°	+ 2,2°	+ 3,0°	+ 1,1°

Temperatur	Flammenerwärmung, Abkühlung		elektrische Erwärmung	
	mit Deckgläsern	ohne Deckgläser	Abkühlung mit Deckgläsern	konstante Temp.
90°	+ 2,0°	+ 1,7°	+ 2,5°	+ 0,9°
80°	+ 1,7°	+ 1,5°	+ 2,2°	+ 0,6°
70°	+ 1,8°	+ 1,4°	+ 1,7°	+ 0,3°
60°	+ 1,2°	+ 0,9°	+ 1,6°	+ 0,6°
50°	+ 1,0°	+ 0,7°	+ 1,4°	+ 0,0°
40°	+ 0,8°	+ 0,4°		+ 0,0°
30°	+ 0,8°	+ 0,0°		+ 0,4°

Der Heizapparat wurde mit kleinen, metallenen Schraubzwingen auf dem Tischchen eines Spektrometers befestigt, dessen Kollimator abgeschraubt war.

Ist der Brechungskoeffizient des Glases höher als derjenige der Substanz, so findet man mit homogenem Licht eine Stellung, in welcher ein Teil des Gesichtsfeldes hell, der andere dunkel erscheint und kann das Fadenkreuz auf die Grenze einstellen. Mit Hilfe einer unter 45° vor das Okular geklebten Glasplatte lässt sich durch Drehung des Fernrohres die Stellung ermitteln, in der das Fadenkreuz an der letzten Prismenfläche auf sich selbst zurückgespiegelt wird. Aus dem Winkel φ zwischen beiden Richtungen (Figur II), dem Prismenwinkel p und dem Brechungsindex N des Glases ergibt sich derjenige der Substanz nach Figur II wie folgt, wenn man berücksichtigt, dass in der Schicht der Grenzstrahl streifend verläuft

$$\sin \psi = \frac{\sin \varphi}{N}, \tag{1}$$

$$\tilde{\omega} = \frac{\pi}{2} + \psi - p, \tag{2}$$

$$n = N \cos \tilde{\omega}. \tag{3}$$

Für den Winkel φ gab der Teilkreis des benutzten Spektrometers Minuten. Der Winkel p und der Brechungsindex N

wurden sorgfältig mit einem grösseren Instrument bestimmt, welches Ablesungen auf 10″ gestattete.

Aus dem Brechungsindex für Zimmertemperatur waren die für höhere Temperaturen aus einer Arbeit von Reed[1]) hergeleitet worden durch Reduktion nach der ähnlichsten Sorte „S 163“.

Die nachstehende Tafel enthält den Prismenwinkel und die Brechungskoeffizienten für die benutzten Lichtarten (λ in Å.-E.).

$p_1 = 60^0\ 2'\ 15''$ $p_2 = 59^0\ 59'\ 41''$

Temperatur	Li-rot $\lambda = 6708$	Na-gelb 5893	Hg-grün 5461	Hg-blau 4357
20°	1,8927	1,9069	1,9167	1,9633
60°	31	74	73	41
70°	33	76	75	44
80°	34	77	77	46
90°	35	78	78	48
100°	37	80	80	50
110°	38	81	82	53
120°	39	83	83	55
130°	41	84	85	57
140°	42	86	86	60
150°	44	87	88	62
160°	45	88	89	64

Das Prisma mit $\measuredangle p = 60^0\ 2'\ 15''$ war während der Versuche zersprungen, ein zweites, ebenfalls von der Firma Zeiss-Jena hergestelltes, mit $\measuredangle p_2 = 59^0\ 59'\ 41''$ hatte denselben Brechungsindex. Es war z. B. für Na-Licht

$$N = 1{,}9068\ (1{,}9069)$$

so dass dieselben für höhere Temperaturen berechneten Werte für N wie bei dem ersten Prisma benutzt werden konnten.

1) J. O. Reed, Wied. Ann. 65. p. 730. 1898.

Die Beobachtung geschah in der Weise, dass ich in angemessenen Zwischenräumen das Fadenkreuz auf die Grenze zwischen hell und dunkel einstellte und sofort mittels einer auf einem Stativ befestigten grossen Lupe das Thermometer ablas. Einige Kontrollmessungen, bei denen ein zweiter Beobachter auf ein gegebenes Zeichen in dem Augenblick der Einstellung die Temperatur ablas, ergaben dieselben Resultate wie die von mir allein ausgeführten Beobachtungen. Zu Anfang und zum Schluss einer jeden Versuchsreihe wurde die Normale der Austrittsfläche anvisiert. Auf Millimeterpapier wurden als Abscissen die Temperaturen und als Ordinaten die dazugehörigen Winkel φ aufgetragen und durch graphische Interpolation zu geeigneten Temperaturen die dazugehörigen Winkel φ ermittelt und zur Berechnung von n nach den auf S. 14 angeführten Formeln verwendet.

Am einfachsten gestaltete sich die Beobachtung der isotropen Phase, die in allen Fällen eine deutliche, scharfe Grenze ergab. Bei den kristallinischen Phasen trat die Grenze nur dann hervor, wenn das einfallende Licht nach der Einfaltsebene durch ein grosses Nikolprisma polarisiert war. Ohne diesen von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn[1]) angegebenen Kunstgriff habe ich bei meinen Substanzen in keinem Falle eine deutliche Grenze beobachten können.

Die Einstellungen wurden noch dadurch erschwert, dass das gelbliche Glas des Prismas und die Substanz selbst viel Licht absorbierten. Bei der I. kristallinisch-flüssigen Phase des Phenylbenzalamino-α-Äthylzimtsäure-n-propylesters war im roten und blauen Licht eine Beobachtung auf diese Weise überhaupt unmöglich. Obgleich mit blossem Auge noch eine Grenze erkennbar war, konnte man bei der grossen Lichtschwäche eine Einstellung mit dem Fernrohr nicht mehr erreichen. Doch auch in diesen Fällen liess sich mit Hilfe folgender Vorrichtung eine Beobachtung ermöglichen.

---

1) E. Dorn u. W. Lohmann, Ann. d. Phys. 29. p. 540. 1909.

Aus dem Fernrohr des Spektrometers wurden die Linsen entfernt; an Stelle des Okulars wurde eine Scheibe mit einem kleinen kreisrunden Loch in der Mitte eingesetzt und anstatt des Objektivs eine Hülse, in der eine feine Nadel so eingebracht war, dass sie bis zur Mitte des Fernrohrs reichte, also bis zur Axe und senkrecht zu dieser stand. Die Vorrichtung wurde sorgfältig zentriert. Man drehte Platte und Nadel nacheinander um verschiedene Winkel und achtete darauf, dass bei feststehendem Fernrohr die Öffnung in der Platte, die Spitze der Nadel und ein anvisierter Gegenstand stets in einer Geraden lagen. Bei diesem Diopter lässt sich die Normale der vorderen Prismenfläche analog wie bei dem Fernrohr mit optischen Linsen anvisieren. Man befestigt an der Platte vor dem kreisrunden Loch mit Klebwachs unter 45° einen unbelegten Spiegel und wirft das Licht eines seitlich aufgestellten Schnittbrenners in das Fernrohr. Auf der Prismenfläche zeichnet sich die Öffnung als heller Kreis ab, und mittels der Mikrometerschraube gelingt es leicht, die Spitze der Nadel genau in die Mitte des Kreises zu bringen. Auch die Einstellung der Nadel auf die Grenze zwischen hell und dunkel liess sich bei einiger Übung recht gut vornehmen.

Die Arbeiten wurden im verdunkelten Zimmer durchgeführt. Trotzdem musste grosse Sorgfalt darauf verwendet werden, störendes seitlich einfallendes Licht abzublenden. Zwischen der Lichtquelle und dem auf dem Spektrometer befestigten Cu-Apparat wurde ein Pappschirm aufgestellt, der nur in der Höhe des Durchblickes DD (Figur I) eine fensterartige Öffnung besass. Dicht vor dem Cu-Apparat waren zwei leicht an ihren Stativen verstellbare Schirmchen angebracht, und ausserdem konnten auch kleine Reiterchen aus mattem schwarzem Papier auf den Cu-Apparat vor den Durchblick DD gesetzt werden.

c) Polarisationsapparat.

Die beiden untersuchten kristallinischen Flüssigkeiten besitzen die Erscheinung der Pseudoisotropie, d. h. eine dünne Schicht erscheint zwischen gekreuzten Nikols dunkel im parallelen Licht, dagegen zeigt sie im konvergenten Licht prachtvolle Axenbilder, die an Deutlichkeit den bekannten Ringsystemen fester Kristalle wenig nachstehen, sie verhält sich wie ein einachsiger Kristall, wie z. B. Kalkspat.

Aus der Messung der Ringdurchmesser kann man die Differenz der beiden Hauptbrechungsindizes erhalten. Ist

n_a der Brechungsindex des ordentlichen,
n_e der des ausserordentlichen Strahles,
a und c ihre Reciproken,
φ der Einfallswinkel,
φ_o und φ_e die Winkel zwischen den Wellennormalen und dem Einfallslot,
λ die Wellenlänge in Luft,
Δ die Dicke der Platte,

so gilt für den m^{ten} dunklen Ring[1]) bei gekreuzten Nikols streng

$$a^2 - c^2 = \frac{m \cdot \lambda}{\Delta} \frac{\sin \varphi_o \cdot \sin (\varphi_o + \varphi_e)}{\sin^3 \varphi \cdot \sin \varphi_e}$$

oder, da $\sin \varphi = \frac{\sin \varphi_o}{a}$ ist,

$$a^2 - c^2 = m \cdot \lambda \frac{a}{\Delta} \frac{\sin (\varphi_o + \varphi_e)}{\sin^2 \varphi \cdot \sin \varphi_e} \quad (4)$$

Diese Formel konnte jedoch unmittelbar nicht verwertet werden, daher wurde erst durch die angenäherte Formel

$$a^2 - c^2 = \frac{2 m \cdot \lambda \cdot a}{\Delta \cdot \sin^2 \varphi} \quad (5)$$

für jeden Ring ein Näherungswert von $(a^2 - c^2)$ bestimmt. Dadurch liessen sich die Winkel φ_o und φ_e nach

$$\sin \varphi_o = a \sin \varphi \quad (6)$$

1) F. E. Neumann, Vorlesungen über theoretische Optik. p. 225.

(7) $$\sin \varphi_e = \frac{a \cdot \sin \varphi}{\sqrt{1 + (a^2 - c^2) \sin^2 \varphi}}$$

ermitteln, sodass jetzt nach Gleichung (4) ein verbesserter Wert von $a^2 - c^2$ abgeleitet werden kann. Um nicht für jeden Ring die Näherungsrechnung nach (5) durchführen zu müssen, wurde durch Extrapolation der Wert von $(a^2 - c^2)$ für „$m = o$“ bestimmt, indem m als Abscissen und die dazu gehörigen $a^2 - c^2$ als Ordinaten aufgetragen wurden. Der so erhaltene Wert wurde in (7) eingesetzt, worauf dann Gleichung (4) einen besseren Näherungswert ergab, der zur Berechnung weiterer Ringbeobachtungen verwendet wurde.

Zur Messung der Ringdurchmesser 2φ diente ein Polarisationsapparat nach Groth von der Firma Fuess mit Okularskala. Zur Berichtigung der Skala wurden für eine Kalkspat- und eine Quarzplatte von der Dicke 1,0005 bezgl. 2,785 mm die Ringdurchmesser bei Na-Licht zuerst mit einem Achsenwinkelapparat nach v. Lang in Bogengraden und dann mit dem Groth'schen Apparat in Skalenteilen ermittelt. Trug man auf Millimeterpapier die Bogengrade als Abscissen und die Skalenteile als Ordinaten auf, so liessen sich die den Skalenteilen entsprechenden Winkel durch Interpolation finden. Zur Umrechnung der Sklt. in Winkel mussten die ersteren mit einem Faktor multipliziert werden, der für die Sklt. 5, 10, 15 . . . etc. berechnet wurde. Die folgende Tabelle gibt in der ersten Reihe die Winkel an, die zu den in der zweiten Reihe aufgeführten Skalenteilen interpoliert wurden. Der für die Rechnung gebrauchte Logarithmus des Faktors wurde der vorletzten Reihe entnommen.

°	11,68	23,40	35,39	47,68
Skt.	**5**	**10**	**15**	**20**
log.°	1,0674	1,3692	1,5489	1,6783
log. Skt.	0,6990	1,0000	1,1761	1,3010
log. Faktor	0,3684	0,3692	0,3728	0,3773
Faktor	2,336	2,340	2,359	2,384

°	60,02	72,88	86,46	102,08
Skt.	**25**	**30**	**35**	**40**
log.°	1,7783	1,8626	1,9368	2,0089
log. Skt.	1,3979	1,4771	1,5441	0,6021
log. Faktor	0,3804	0,3855	0,3927	0,4068
Faktor	2,401	2,429	2,470	2,552

d) Dickenmesser von Zeiss und von Hommel.

Ganz besondere Sorgfalt musste auf eine genaue Bestimmung der Schichtdicke der Substanz verwendet werden. Für sämtliche Messungen wurden als Objektträger und Deckgläser Planparallelplatten von der Firma Steinheil-München benutzt. Um die Dicke der Substanzschicht möglichst gleichmässig zu gestalten, wurde der Abstand zwischen Deckglas und Objektträger roh durch 4 kleine Platindrähtchen fixiert, die von der Platinschmelze Heraeus in Stärken von 0,01—0,05 mm bezogen worden waren. Bei den Beobachtungen für Azoxy-α-Methylzimtsäureäthylester füllte die Substanz den Raum zwischen den Gläsern vollkommen aus und bespülte auch die Drähtchen. Bei den Beobachtungen für Phenylbenzalamino-α-Äthylzimtsäure-n-propylester füllte dagegen die Substanz den Raum nur zum Teil aus, auch wurden ausser den Platindrähten kleine Stückchen dünner Aluminiumfolie verwendet, weil hier nur mit Dicken bis zu 0,015 mm gearbeitet werden konnte. Da beide Substanzen schon bei hohen Temperaturen auszukristallisieren beginnen, nämlich bei ca. 78° bezgl. 70°, so konnte nur die Dicke der auskristallisierten Schicht gemessen werden. Es kann hierdurch ein Fehler in die Rechnung gekommen sein, der aber kaum erheblich sein kann, denn bei der Ringmessung hatten sich schon am Rande Kristalle ausgeschieden, sodass bei weiterer Auskristallisation eine Änderung der Dicke nicht mehr zu erwarten war.

Zur Dickenmessung wurde bei dem Azoxy-α-Methylzimtsäureäthylester in erster Linie ein Dickenmesser von

Zeiss benutzt. Das Präparat ruht dabei auf einer planen Platte. Von oben senkt sich darauf mit ganz geringem Übergewicht ein Metallstab, der unten in einem Achatknopf endet; der Druck, der auf das Objekt ausgeübt wird, ist dadurch nur ein minimaler. An dem Metallstab ist eine Silberskala angebracht, die durch ein horizontales Mikroskop mit Okularschraubenmikrometer abgelesen werden kann. Da die Skala in $^1/_{10}$ mm geteilt ist und die Einstellung des Mikroskops von einem Teilstrich zum nächsten roh 100 Trommelteile beträgt, so gestattet der Apparat eine Genauigkeit der Ablesung direkt auf 0,001 mm, während man 0,0001 mm noch schätzen kann.

Die Korrektion für die Hauptteilstriche der Skala waren von der Normalaichungskommission ermittelt worden, es musste also noch eine Kalibrierung der dazwischen liegenden Teilstriche vorgenommen werden. Da Deckglas und Objektträger etwa 1,90 mm dick waren, war es nur nötig, die Abstände der ersten 20 Teilstriche zu berichtigen.

Die Marke im Mikroskop wurde nacheinander auf die Teilstriche —1, 0, 1, 2, 3 eingestellt und zwar mehrere Male in dieser Reihenfolge vorwärts und rückwärts. Für jede Einstellung wurde die Trommelteilung abgelesen. Dann wurde wieder der Teilstrich 0 anvisiert und ein Deckgläschen von ziemlich genau 0,01 mm Dicke unter den Achatknopf gebracht, sodass die Skala um 0,01 mm gehoben wurde und bei unveränderter Einstellung der Nullpunkt um einen Teilstrich weiterrückte. In der angegebenen Weise wurde jetzt der Abstand der Striche 0, 1, 2, 3, 4 in Trommelteilen bestimmt. Es wurden nach und nach 20 Deckgläschen unter den Achatknopf gebracht und von jedem neuen Nullpunkt aus die Einstellung auf einen Teilstrich zurück und drei Striche aufwärts vorgenommen.

Durch die Wahl der Gläschen von 0,01 mm Dicke ergab sich auf der Trommel annähernd immer derselbe Nullpunkt und weiterhin wurde durch das Übereinandergreifen der Beobachtungen der Abstand je zweier Striche

mit verschiedenen Schraubengängen der Trommel bestimmt. Da sich für sämtliche Beobachtungen eine gute Übereinstimmung ergab, entstand also kein merklicher Fehler durch eventuelle Ungleichheit der Schraubenwindungen, wodurch eine diesbezügliche Korrektur unnötig wurde.

Die nachstehende Tafel gibt in μ die Beträge an, um welche die Teilstriche von den Stellen abweichen, an denen sie sich befinden müssten, wenn die Einteilung fehlerfrei wäre. Das Zeichen + bezw. — bedeutet, dass der in Betracht kommende Strich dem Nullstrich ferner bezw. näher liegt.

Teilstrich	Korrektion	Teilstrich	Korrektion
1	— 2,04	11	— 2,71
2	— 2,18	12	— 2,65
3	— 1,09	13	— 2,80
4	— 1,78	14	— 2,50
5	— 0,80	15	— 2,03
6	— 1,71	16	— 2,14
7	— 0,97	17	— 1,01
8	— 1,60	18	— 1,14
9	+ 0,12	19	— 0,72
10	— 1,10	20	— 0,50

Es wurden zunächst Deckgläser und Objektträger gemessen. Zwischen den Gläsern und der Grundplatte treten dabei Farben dünner Blättchen auf, die einen Schluss auf die Dicke der dazwischen liegenden Luftschicht erlauben. Bei der Messung der Deckgläser wurde die Dicke dieser Luftschicht mit in Rechnung gezogen. Bei den fertigen Präparaten liess sich wegen der gelblichen Kristallmasse die Farbe an der zu messenden Stelle nicht bestimmen und es konnte hier nur darauf gesehen werden, dass an einer bestimmten Stelle des Objektträgers immer die gleiche Farbe wie bei der Messung der Dicke desselben erschien, was sich bei sorgfältig gereinigten Platten durch Verschieben und leises Drücken mit der Präpariernadel erreichen liess.

Die Messung der Glasdicken wurde ausserdem noch mit einem sehr guten Schraubendickenmesser von Hommel ausgeführt. Auch an fertigen Präparaten wurden Kontrollmessungen mit diesem Instrument vorgenommen. Dabei wurde die Fühlschraube auf „Sehr Empfindlich" gestellt, wodurch ein merkliches Zusammendrücken der Substanz vermieden wurde. Die Übereinstimmung der Messungen nach beiden Methoden war eine sehr gute, denn nur selten waren die Differenzen grösser als 1 μ.

e) Optische Dickenmessung.

Bei der zweiten mir zur Verfügung stehenden Substanz, dem Phenylbenzalamino-α-Äthylzimtsäure-n-propylester ergaben die Voruntersuchungen, dass nur sehr dünne Schichten Ringe zeigen, denn schon bei Präparaten mit 0,02 Pt-Draht treten sie nicht mehr in Erscheinung. Die Beobachtungen mussten also an Präparaten von vielleicht nur 0,01 mm Dicke vorgenommen werden, und es war offensichtlich, dass für so kleine Dicken die Messgenauigkeit des Zeiss'schen Apparates unzureichend war, da in ungünstigen Fällen, wo Ungenauigkeiten bis zu 2 μ vorkommen können, die Fehler der Dickenmessung bis zu 20% der Gesamtdicke steigen können. Es wurde daher nach einer optischen Methode gemessen. Die wohl schon früher von anderen Autoren benutzte optische Dickenmessung wurde von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn für die vorliegende Aufgabe in eine bequeme, zuverlässige Resultate liefernde Form gebracht und ermöglicht es, auf optischem Wege die Dicke einer dünnen Luftschicht zu messen. Die Präparate wurden von nun an so hergestellt, dass die Substanz den Raum zwischen Deckglas und Objektträger nur zum Teil ausfüllte, und es wurde nicht direkt die Dicke der Substanzschicht gemessen, sondern die Dicke der gleichstarken angrenzenden Luftschicht (vergl. S. 40).

Die Methode beruht auf dem Verhalten dünner Luftblättchen im weissen Licht. Ist die doppelte Blättchendicke

ein nicht zu grosses Vielfaches einer Lichtwellenlänge, z. B.

$$2\,d = 10 \cdot 0{,}5893\ \mu$$

so ist auch

$$2\,d = 11 \cdot 0{,}5357\ \mu$$
$$2\,d = 12 \cdot 0{,}4910\ \text{,,}\ \text{u. s. f.}$$

Es werden also im reflektierten Licht aus verschiedenen Teilen des Spektrums schmale Streifen ausgelöscht, und wirft man das reflektierte Licht in das Spaltrohr eines Spektralapparates, so ist das Spektrum von dunklen Streifen durchzogen. Ist das Blättchen planparallel, so sind die Streifen stets der brechenden Kante des Prismas parallel, d. h. sie gehen bei normaler Stellung des Spektralapparates genau von oben nach unten. Liest man die Lage eines solchen Streifens auf der Skala ab, so weiss man, dass an dieser Stelle das Licht von der Wellenläge λ ausgelöscht worden ist. Demnach ist die Dicke des Luftblättchens, wenn n eine Ordnungszahl bezeichnet

$$d = \frac{1}{2}\, n \cdot \lambda \tag{8}$$

Für einen anderen Streifen ist

$$d = \frac{1}{2}\, n' \lambda' \tag{9}$$

wenn n′ wieder eine Ordnungszahl und λ' die entsprechende Wellenlänge ist. Die Zahlen n und n′ sind ohne weiteres nicht bekannt, wohl aber lässt sich durch einfaches Abzählen der Streifen die Differenz n′—n ermitteln. Aus den Gleichungen (8) und (9) folgt

$$n' - n = \frac{2\,d}{\lambda'} - \frac{2\,d}{\lambda} \tag{10}$$

mithin ist

$$d = \frac{n' - n}{2}\, \frac{\lambda \cdot \lambda'}{\lambda - \lambda'} \tag{11}$$

Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Strahlen im Blättchen senkrecht gehen, denn gingen sie z. B. unter einem $\measuredangle\, \omega$, so wäre d noch durch $\cos \omega$ zu dividieren, und eine genaue

Bestimmung von ω würde ziemliche Schwierigkeiten bereiten. Um einen senkrechten Strahlengang des reflektierten Lichtes herbeizuführen und gleichzeitig dem Umstande Rechnung zu tragen, dass die Präparate nur in horizontaler Lage gemessen werden durften, damit ein Verschieben der Gläser vermieden werden sollte, wurde folgende Vorrichtung getroffen:

Durch die unbelegte planparallele Glasplatte b (Figur III), die um 45^0 gegen die Vertikale geneigt ist, wird das Licht eines Auerbrenners senkrecht auf das darunter befindliche Präparat a geworfen, sodass dieses wiederum die Strahlen senkrecht nach oben reflektiert. Da die Planplatte unbelegt ist, passieren sie diese zum Teil und treffen auf ein rechtwinklig-gleichschenkliges Prisma d, dessen Hypotenusenfläche ebenfalls um 45^0 gegen die Vertikale geneigt ist. Folglich werden die Strahlen, die senkrecht unverändert durch die eine Kathetenfläche eintreten, von der Hypotenusenfläche total reflektiert und treten in horizontaler Richtung aus der zweiten Kathetenfläche aus, von wo sie direkt in den Kollimator e des Spektralapparates gelangen. Um nur Licht von einer kleinen Fläche des Präparates zu erhalten, da wegen der immerhin etwas variierenden Dicke die Streifen undeutlich werden, wenn Licht von einer grossen Fläche der Schicht einfällt, wird zwischen der Planplatte b und dem Prisma d noch eine Linse c von kurzer Brennweite eingeschoben. Das Präparat a wird in Brennweite von der Linse auf einen Holzklotz, der mit mattem schwarzem Papier bedeckt ist, gebracht. Die günstigste Stellung findet man am besten so, indem man das Präparat der besseren Reflexion wegen durch ein Stück Spiegelglas ersetzt. Auf dieses legt man einen kleinen Gegenstand, etwa ein Stückchen Draht, und hebt und senkt den Spiegel solange, bis auf einem Schirm ein deutliches Bild des Drahtes durch das Prisma entworfen wird. Die Planplatte wie auch die Linse und das Prisma sind in unveränderlicher Lage zueinander an einem Messinggestell befestigt, welches fest an einen

starken Holzklotz geschraubt ist. Dieser Klotz, wie auch der, welcher das Präparat trägt, sind so auf einem dritten befestigt, dass das Prisma sich gerade in der Höhe des Kollimatorspaltes befindet, sodass die Vorrichtung immer gebrauchsfertig ist. Nachstehend ist ein Beispiel für die Dickenmessung nach dieser Methode angeführt. Die Skala des Spektralapparates war so ausgewertet, dass der Skalenteil 100 mit der Natriumlinie zusammenfiel. Die Lage der Streifen wurde der Reihe nach vom roten Teile des Spektrums aus abgelesen und aus der Kurve, welche die Skalenteile auf Wellenlängen reduziert, die entsprechenden Wellenlängen zu den Skalenteilen interpoliert.

Streifen	Skt.	λ [in A.-E.]	
1	81,8	6716	
2	88,6	6364	$\lambda_1 - \lambda_5 = 1224$
3	96,2	6033	$\lambda_2 - \lambda_6 = 1116$
4	104,2	5747	$\lambda_3 - \lambda_7 = 1001$
5	112,8	5492	$\lambda_4 - \lambda_8 = 917$
6	121,8	5252	
7	132,3	5032	
8	143,0	4830	$n' - n = 4$

Nach Gleichung (11) erhält man:

$$d_{1,5} = 0{,}00603 \text{ mm}$$
$$d_{2,6} = 0{,}00601 \text{ „}$$
$$d_{3,7} = 0{,}00606 \text{ „}$$
$$d_{4,8} = 0{,}00605 \text{ „}$$

Mittel: $d = 0{,}00604$ mm.

Der Messbereich dieser Methode der Dickenmessung hat sowohl nach oben wie auch nach unten eine Grenze. Ist die Dicke des Luftblättchens sehr gering, so treten nur noch wenige Streifen auf, die zudem noch sehr breit sind und so zu Fehlern bei der Ablesung Veranlassung geben. Nach dieser Richtung liesse sich der Messbereich allerdings ver-

grössern, indem man die Strahlen im Blättchen nicht senkrecht, sondern unter einem möglichst spitzen Winkel gehen lässt. Dadurch würde sich die Zahl der Interferenzstreifen vergrössern, so dass noch Dicken von Zehntausenstel Millimetern einer genauen Messung zugänglich würden. — Wird dagegen das Luftblättchen sehr dick, so rücken die Streifen so nahe zusammen, dass sie von dem Apparat nicht mehr getrennt werden. Die Anwendung dieser Methode erscheint mir bei dem benutzten Spektalapparat am günstigsten zur Messung von Dicken zwischen 0,03—0,003 mm.

Die Ergebnisse.

Azoxy-α-Methylzimtsäureäthylester.

Die Erwärmung im Cu-Apparat wurde bei dieser Substanz sowohl mit der Flamme als auch mit den elektrischen Öfchen vorgenommen, beide Arten stimmen gut überein. Bei der I. kristallinisch-flüssigen Phase konnte nur die elektrische Heizung auf stationäre Temperaturen zum Ziele führen. Die Phase erstreckt sich über ein Intervall von nur 6,0°, und ehe bei der in so hohen Temperaturen (133°—139°) sehr schnellen Abkühlung nach der Flammenerwärmung eine Einstellung auf die Grenze möglich wurde, war die Phase auch schon verschwunden.

Bei der II. kristallinisch-flüssigen Phase war anfangs überhaupt keine Beobachtung möglich, die dünne Schicht zwischen den Hypotenusenflächen der Prismen schied sich in lauter kleinen Tröpfchen aus und hatte ungefähr das Aussehen einer beschlagenen Fensterscheibe. Erst durch gegenseitiges Verschieben der Prismen, wozu am besten Pinzetten mit Elfenbeinspitzen zur Schonung der Glasflächen benutzt wurden, trat die Grenze zwischen hell und dunkel

auf. Diese wurde besonders deutlich und sehr scharf, wenn die Prismen stark aneinander gedrückt wurden. Diese Erscheinung findet eine ungezwungene Erklärung durch die Stäbchentheorie von Vorländer.[1]) Die Richtkraft der Moleküle dieser zähen Phase ist zu schwach, um die Molekülbündel senkrecht zu stellen. Erst dadurch, dass man sie durch mechanische Einwirkungen unterstützt, wird sie stark genug, die Moleküle parallel zu einander und senkrecht zu den Glasflächen zu lagern. Da die Prismen lose auf der Grundfläche des Apparates aufliegen, ist es leicht möglich, dass sie durch irgendwelche Umstände (z. B. unsymmetrischen Schliff, Unebenheiten der Bodenfläche) ein gewisses Bestreben haben, sich ein wenig mit den Hypotenusenflächen von einander zu entfernen. Bei der geringen Dicke der Schicht muss sich dabei schon der kleinste Zug bemerkbar machen. Ist die Phase dünnflüssig, so gleichen sich diese kleinen Unregelmässigkeiten durch die leichte Verschiebbarkeit der Teilchen schnell aus. Ist die Phase dagegen zäh, so ist ein Ausgleich nicht selbständig zu erreichen, die Moleküle laufen durcheinander. In einigen seltenen Fällen bildete sich an gewissen Stellen die Phase auch so, wie sie sonst erst durch Verschieben der Prismen erhalten werden konnte.

Die von mir beobachteten Umwandlungstemperaturen stimmen mit den von Herrn Dr. Kasten angegebenen annähernd überein. Der Ester schmilzt bei 108,0°. Bei der Abkühlung bildet sich bei 139,0° die I. und bei 133,0° die II. kristallinisch-flüssige Phase Diese lässt sich in geeigneten Fällen bis zu 78,5° herab beobachten. Meistens scheiden sich allerdings schon in höheren Temperaturen die festen Kristalle aus.

Wenn man den Ester nicht zu hoch erwärmt, zersetzt er sich sehr wenig, die Übergangspunkte bleiben annähernd dieselben. Da mir eine genügend grosse Substanzmenge zur Verfügung stand, konnte ich die Füllung öfter erneuern,

1) D. Vorländer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 41, p. 2042.

sodass die gefundenen Resultate sämtlich für frische unzersetzte Substanz gelten können.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Berechnungsindizes, wozu Figur V eine bequeme Gesamtübersicht gestattet (als Ordinaten sind die Brechungskoeffizienten und als Abszissen die Temperaturen eingetragen). Im Blau konnte der Brechungskoeffizient für die isotrope und die I. kr.-fl. Phase nicht beobachtet werden.

Isotrope Phase.

Temp.	160°	155°	150°	145°	140°	138°
Li-rot	1,5909	1,5930	1,5950	1,5970	1,5991	1,5999
Na-gelb	1,6109	1,6136	1,6155	1,6176	1,6197	1,6207
Hg-grün	1,6287	1,6306	1,6327	1,6349	1,6370	1,6378

I. kristallinisch-flüssige Phase.
Ordentlicher Strahl.

Temp.	139,0°	137°	135°	133,0°
Li-rot	1,5606	1,5494	1,5417	1,5578
Na-gelb	1,5716	1,5608	1,5531	1,5479
Hg-grün	1,5826	1,5713	1,5628	1,5568

II. kristallinisch-flüssige Phase.
Ordentlicher Strahl.

Temp.	134,0°	120°	110°	100°	90°	78,5°
Li-rot	1,5019	1,4986	1,5001	1,5013	1,5025	1,5046
Na-gelb	1,5101	1,5080	1,5087	1,5102	1,5117	1,5130
Hg-grün	1,5187	1,5147	1,5153	1,5165	1,5180	1,5197
Hg-blau	1,5602	1,5561	1,5554	1,5560	1,5569	1,5579

Diese Tabelle und noch besser Fig. V zeigen die eigentümlichen Beziehungen des Brechungskoeffizienten zur Temperatur: In der isotropen Phase ist mit steigender

Temperatur eine starke Abnahme des Brechungskoeffizienten bemerkbar, während er dagegen in der I. kristallinisch-flüssigen Phase mit steigender Temperatur eine starke Zunahme zeigt. In der II. kristallinisch-flüssigen Phase nimmt der Brechungsindex mit steigender Temperatur anfangs langsam ab, erreicht bei ca. 120° ein Minimum und wächst dann ziemlich schnell wieder an, ungefähr bis zu demselben Betrage wie am Anfang der Phase.

Die beiden kristallinisch-flüssigen Phasen zeigen im konvergenten Licht zwischen gekreuzten Nikols sehr schöne Axenbilder. Da sich jedoch die erste Phase nur über ein Intervall von 5,0 erstreckt und ausserdem bei der hohen Temperatur 139°—133° auftritt, dauerte die Ringerscheinung bei einem Präparat, das bis zum Eintritt der isotropen Phase erhitzt und dann unter dem Polarisationsapparat der Abkühlung überlassen wird, nur eine sehr kurze Zeit. Die Ringe verschwinden fast im Augenblick der Entstehung. Daher musste von einer Beobachtung der Ringerscheinung dieser Phase abgesehen werden.

Die II. kristallinisch-flüssige Phase erstreckt sich dagegen über ein Temperaturintervall von ca. 55°, nämlich von 134,0°—78,5°, so dass eine Ablesung der Ringradien möglich wurde. Immerhin dauern auch hier die Axenbilder, die gewöhnlich erst durch eine kleine Verschiebung des Deckglases in Erscheinung treten, nur geringe Zeit an, da sich das Präparat rasch auf Zimmertemperatur abkühlt. Es war nun aber wesentlich, wegen einer bald zu erörternden Dickenkorrektion (p. 32) die Ringe eines und desselben Präparates für die vier benutzten Lichtarten zu messen.

Durch eine einfache Heizvorrichtung gelang es, das Präparat für längere Zeit auf einer bestimmten Temperatur zu erhalten, es liess sich somit die Substanz solange Zeit im kristallinisch-flüssigen Zustande halten, wie für die Beobachtung erforderlich war.

Ein Messingrohr von 12 mm Durchmesser wurde zum Teil mit groben Metallfeilspähnen angefüllt, beiderseits mit

Glaswolle verstopft und mit Bunsenbrennern auf Rotglut erhitzt. Mittels eines Handgebläses wurde Luft durch das Rohr geblasen, die sich sehr schnell auf eine hohe Temperatur erwärmte. Der heisse Luftstrom wurde durch eine breite, flache Glasdüse auf das Präparat unter dem Grothschen Apparat gerichtet.

Da während des Versuches eine Temperaturmessung unmittelbar an der Beobachtungsstelle nicht angängig war, wurde anstelle des Präparates zuerst ein flaches Thermometer zwischen die Linsen gebracht und in geringer Entfernung davon (ca. 1,5 cm) ein zweites befestigt. Während nun durch den Luftstrom das erste auf eine bestimmte Temperatur gebracht wurde (für den Versuch war eine solche von 80^0 erwünscht, da der Ester bei $78{,}5^0$ auskristallisiert), wurde der Stand des zweiten abgelesen. Die Anordnung war so getroffen, dass das zweite Thermometer eine Mitteltemperatur von 62^0 zeigte, wenn das erste dauernd auf 80^0 erhitzt wurde. Wenn also nachher bei den Ringbeobachtungen, wo sich anstelle des ersten Thermometers wieder das Präparat zwischen den Linsen befand, darauf geachtet wurde, dass das zweite Thermometer, dessen Lage nicht verändert worden war, immer auf 62^0 zeigte, so war mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass an der Beobachtungsstelle annähernd die geforderte Temperatur von 80^0 herrschte.

Beim Gebrauch der Heizvorrichtung wurde sorgfältig darauf gesehen, dass der Luftstrom ganz auf das Deckglas gerichtet wurde und nicht auf die Substanzschicht traf, damit nicht durch den Luftdruck eine Änderung der Schichtdicke während des Versuches bedingt werden konnte. Allerdings war die Wahrscheinlichkeit, durch diesen Umstand einen Beobachtungsfehler zu begehen, gering, da wegen der breiten Düse der Luftdruck nie sehr gross wurde und da auch die Substanz in dieser Phase ziemlich zähe ist.

Es wurden zuerst einige sehr genaue Messungen für Na-Licht ausgeführt. Dann wurden unter Zuhilfenahme der Heizvorrichtung an einem Präparat Ringbeobachtungen für

sämtliche vier Lichtarten (vergl. p. 10) vorgenommen. Da hierbei der Polarisationsapparat und die Heizvorrichtung nicht zueinander verschoben werden durften, geschah dies in der Weise, dass im Na-Licht eine geeignete Stelle des Präparates aufgesucht wurde. Nach der Beobachtung der Ringe wurde die Na-Perle durch eine solche von Lithium ersetzt. Darnach wurde der Brenner weggeschoben und die Ringbeobachtungen für grünes und blaues Licht der Quecksilberbogenlampe, die in derselben Richtung aufgestellt und anfangs durch einen Holzklotz abgeblendet worden war, durchgeführt. Erst jetzt wurde die Dickenmessung vorgenommen.

Durch die ersten genauen Messungen für Na-Licht war es möglich, den zweiten Hauptbrechungskoeffizienten für die anderen Farben unabhängig von einem eventuellen Fehler der Dickenmessung des letzten Präparates zu erhalten. Da aus den Einzelberechnungen $a^2—c^2$ für Na-Licht bekannt war, gestattete Gleichung (4) umgekehrt aus den Natriumringen der zweiten Reihe die Dicke der Schicht zu berechnen und mit der korrigierten Dicke einen genauen Wert von $a^2—c^2$ für die anderen Farben.

Für die Rechnung ist der Berechnungsindex des ordentlichen Strahls bei 80^0 gesetzt, also

$$\begin{aligned} &\text{Li} — \text{rot} \quad n_a = 1{,}5043 \\ &\text{Na} — \text{gelb} \quad n_a = 1{,}5128 \\ &\text{Hg} — \text{grün} \quad n_a = 1{,}5195 \\ &\text{Hg} — \text{blau} \quad n_a = 1{,}5578 \end{aligned}$$

Über die Verhältnisse bei den Beobachtungen geben folgende Beispiele Aufklärung.

Na-gelb Schichtdicke d = 0,02901 mm

2 φ Skt.	9,90	13,75	17,60	19,50
φ^0	$23{,}59^0$	$33{,}21^0$	$41{,}56^0$	$49{,}43^0$
$a^2—c^2$	0,1628	0,1691	0,1681	0,1657

Schichtdicke d = 0,03237 mm

2 φ Skt.	9,25	13,05	16,00	18,80
φ^0	21,98°	31,41°	39,13°	47,12°
$a^2 - c^2$	0,1676	0,1686	0,1682	0,1615

Der Gang der Rechnung war der auf S. 18—19 angegebene. Dadurch, dass man das Mittel aus vorhergehenden Berechnungen immer für die nächstfolgende Rechnung benutzt, kommt man dem genauen Werte immer näher. Der Mittelwert aus sämtlichen Beobachtungen wurde zur Korrektur der Dicke für die anderen Farben verwendet.

Die folgende Tafel enthält die für Na-Licht ermittelten Werte von (a^2—c^2).

Dicke (mm)	Ring-zahl	a^2—c^2	Dicke (mm)	Ring-zahl	a^2—c^2
0,02174	3	0,1739	0,02828	3	0,1653
0,02181	3	0,1712	0,02901	4	0,1664
0,02193	3	0,1722	0,02906	4	0,1694
0,02232	3	0,1696	0,03081	4	0,1705
0,02625	3	0,1660	0,03237	4	0,1680
0,02704	3	0,1664	0,03929	5	0,1736
0,02763	3	0,1668	0,04319	4	0,1742
					0,1695
					± 26

Für die anderen Farben liefert das oben angegebene Verfahren:

	Li-rot		Hg-grün		Hg-blau	
Korrig. Dicke (mm)	Ring-zahl	a^2—c^2	Ring-zahl	a^2—c^2	Ring-zahl	a^2—c^2
0,02561	3	0,1587	—	—	—	—
0,02504	—	—	3	0,1771	—	—
0,02187	—	—	—	—	3	0,1745
0,02625	3	0,1554	3	0,1733	3	0,1627

	Li-rot		Hg-grün		Hg-blau	
Korrig. Dicke (mm)	Ring-zahl	a^2-c^2	Ring-zahl	a^2-c^2	Ring-zahl	a^2-c^2
0,02704	3	0,1694	4	0,1670	4	0,1652
0,02763	3	0,1554	4	0,1670	5	0,1603
0,02828	3	0,1540	4	0,1641	—	—
0,02901	3	0,1675	4	0,1745	—	—
0,02906	3	0,1592	4	0,1669	5	0,1674
0,03081	3	0,1693	4	0,1819	5	0,1613
0,03237	3	0,1610	4	0,1758	5	0,1617
0,03792	4	0,1634	—	—	—	—
Mittel:		0,1613 ± 42		0,1719 ± 51		0,1647 ± 37

Es lässt sich nun der zweite Hauptbrechungskoeffizient berechnen, da (a^2-c^2) aus den Ringbeobachtungen und $a = \frac{1}{n_a}$ aus den Beobachtungen mit dem Cu-Apparat ist. Die zugehörige Temperatur ist 80°.

λ	Li-rot 6708	Na-gelb 5893	Hg-grün 5461	Hg-blau 4357
n_a	1.5043	1,5128	1,5195	1,5578
n_c	1,8900	1,9328	1,9564	2,0105
$n_c - n_a$	0,3857	0,4200	0,4369	0,4527

Phenylbenzalamino-α-Äthylzimtsäure-n-propylester.

Die Brechungskoeffizienten für die isotrope Phase und den ordentlichen Strahl der kristallinisch-flüssigen Phasen sind in der folgenden Tabelle (p. 35) zusammengestellt, eine Übersicht gibt Fig. 6.

Isotrope Phase.

	160°	150°	140°	[°] Endtemperatur
Li-rot	1,6032	1,6074	1,6115	1,6161 [128,8°]
Na-gelb	1,6234	1,6276	1,6317	1,6352 [132,1°]
Hg-grün	1,6370	1,6413	1,6455	1,6485 [128,6°]
Hg-blau	1,6851	1,6900	1,6949	1,7000 [128,3°]

I. kristallinisch-flüssige Phase.

Ordentlicher Strahl.[1])

	[°] Anfangstemp.		130°	125°	Endtemperatur [°]	
Li-rot	[133,5°]	1,5726	1,5598	1,5493	1,5423	[119,6°]
Na-gelb	[134,5°]	1,5985	1,5744	1,5623	1,5542	[119,7°]
Hg-grün	[132,8°]	1,6080	1,5921	1,5748	1,5639	[119,4°]
Hg-blau	[132,7°]	1,6527	1,6365	1,6204	1,6084	[119,3°]

II. kristallinisch-flüssige Phase.

Ordentlicher Strahl.

	[°] Anfangstemp.		110°	Endtemperatur [°]	
Li-rot	[115,8°]	1,5215	1,5189	1,5176	[101,7°]
Na-gelb	[116,8°]	1,5294	1,5269	1,5253	[102,2°]
Hg-grün	[114,1°]	1,5360	1,5345	1,5320	[100,9°]
Hg-blau	[113,2°]	1,5711	1,5700	1,5676	[100,3°]

III. kristallinisch-flüssige Phase.

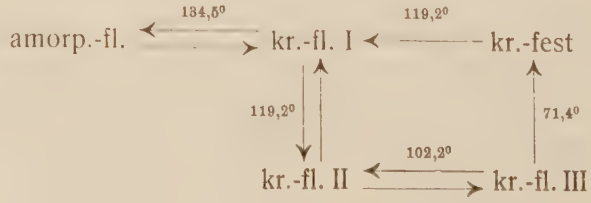
Ordentlicher Strahl.

	[°] Anfangstemp.		90°	80°	Endtemperatur [°]	
Li-rot	[101,9°]	1,5155	1,5176	1,5203	1,5221	[72,5°]
Na-gelb	[102,4°]	1,5226	1,5246	1,5271	1,5291	[71,4°]
Hg-grün	[101,2°]	1,5272	1,5290	1,5317	1,5343	[69,8°]
Hg-blau			[1,5618 92,7°]	1,5654	1,5675	[71,1°]

1) Vergl. Tab. p. 29.

Die von mir beobachteten Umwandlungstemperaturen stimmen mit denen von Herrn Dr. Kasten ziemlich gut überein. Die erste kristallinisch-flüssige Phase erstreckt sich von 134,5°—119,2°. Bei der Beobachtung des darauf folgenden kristallinisch-flüssigen Zustandes fand ich bei 102,0° eine sprunghafte Änderung des Brechungskoeffizienten, die in Figur 6 erkennbar ist. Alle Umstände deuteten darauf hin, dass hier noch eine neue Phase in Erscheinung tritt. Wenn auch der Sprung in der Kurve nicht so bedeutend ist, wie z. B. beim Übergang von der ersten kristallinisch-flüssigen Phase zur zweiten, so ist er doch immerhin deutlich bemerkbar. Durch vorsichtiges Steigern und Erniedrigen der Temperatur in der Nähe des Übergangspunktes gelang es auch hier, die Kurven übereinander zu führen, wenn auch nur für Bruchteile eines Grades. Im blauen Licht liess sich die Beobachtung nur bis 92,7° durchführen, dann wurde wegen Lichtschwäche eine Einstellung unmöglich. Die Kurve von 92,7° bis zum Übergangspunkt ist nach Analogie der Kurven für die anderen Lichtarten weitergezeichnet. Die Substanz hat demnach nicht zwei, sondern drei kristallinisch-flüssige Phasen, die sämtlich pseudoisotrop sind. Die kristallinisch-flüssigen Phasen sind zu einander und die erste zur amorphen enantiotrop, I und III gegen die feste monotrop. Dass die zweite und dritte Phase für eine einzige gehalten wurden, ist sehr leicht erklärlich. Sie unterscheiden sich im Aussehen garnicht voneinander, beide sind meist vollkommen wasserhell und klar, auch zeigen sie in Bezug auf Doppelbrechung dieselben Eigenschaften.

Die Umwandlungstemperaturen sind nicht wie auf S. 9, sondern in folgender Weise darzustellen:



Durch wiederholtes Erwärmen treten bei diesem Ester in stärkerem Masse als bei der ersten Substanz Änderungen der Eigenschaften auf. So macht sich in erster Linie eine erhebliche Depression der Übergangspunkte bemerkbar. Wahrscheinlich bilden sich in der Hitze Zersetzungsprodukte (wie dies in der Tat schon an anderen Körpern beobachtet worden ist), die sich in der ursprünglichen Substanz auflösen und die Umwandlungstemperaturen herabsetzen, analog der Gefrierpunktserniedrigung durch Auflösung fremder Stoffe. Ausführliche Untersuchungen über die Depression der Umwandlungspunkte durch fremde Körper sind von Schenck[1]) vorgenommen worden, wobei darauf hingewiesen wird, dass z. B. beim Übergang von einem kristallinisch-flüssigen Zustand in den anderen durch aufgelöste fremde Stoffe die Umwandlungstemperatur sehr stark herabgedrückt werden muss, da die Wärmetönung eine äusserst geringe ist. Die Depressionskonstante Δ und die Umwandlungswärme q sind nach der van't Hoff'schen Formel

$$\Delta = 0{,}02 \frac{T^2}{q}$$

voneinander abhängig, wo T der Umwandlungspunkt in absoluter Temperatur ist. Es müssen also kleinen Umwandlungswärmen grosse Depressionskonstanten entsprechen.

Unter der nächsten Tabelle ist z. B. die folgeweise Änderung der II. kristallinisch-flüssigen Phase zusammengestellt bei nacheinander vorgenommenen Beobachtungen am Kupferapparat mit einer und derselben Füllung.

Datum	Lichtart	Temperaturintervall
20.—23. III.	Na-gelb	116,8°—102,2°
23.—24. III.	Li-rot	115,8°—101,7°
30. III.—4. IV.	Hg-grün	114,1°—100,9°
6.—7. IV.	Hg-blau	113,3°—100,3°

1) Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle. p. 60.

Da mir nur eine ganz geringe Menge der Substanz zur Verfügung stand, konnte ich nicht wie bei der ersten das Präparat erneuern, wenn sich die Zersetzung bemerkbar machte, sondern ich führte die Hauptbeobachtungen mit einer Füllung durch und zwar beobachtete ich in folgender Reihenfolge:

I. kr.-fl. Phase für alle Farben,
II. und III. kr.-fl. Phase für rot und gelb,
isotrope Phase für alle Lichtarten,
II. und III. kr.-fl. Phase für grün und blau.

Am einfachsten war die Einstellung auf die Grenze zwischen hell und dunkel wieder in der isotropen Phase, sehr schwierig dagegen in der I. kr.-fl. Phase, da die Lichtstärke sehr schwach war und ausserdem der beobachtete Winkel φ sich sehr stark änderte. Im Rot und Blau war die Einstellung nur mit Hilfe des auf S. 17 beschriebenen Diopters auszuführen.

Aus der folgenden Zusammenstellung wird die durchschnittliche Änderung des beobachteten Winkels φ ersichtlich, dieselbe beträgt auf je 5^0 Temperaturunterschied in der

isotropen	Phase	nahezu	15	Bogenminuten
I. kr.-fl.	„	„	80	„
II.	„	„	11	„
III.	„	„	8	„

Die Einstellung auf die Grenze bei der II. und III. kr.-fl. Phase war wie bei der ersten Substanz erst dann auszuführen, wenn die Prismen gegenseitig leicht verschoben wurden.

Figur VI zeigt die Abhängigkeit des Brechungskoeffizienten von der Temperatur. In der isotropen Phase macht sich mit steigender Temperatur eine regelmässige Abnahme bemerkbar, dagegen zeigt die I. kr.-fl. Phase ein ausserordentlich schnelles Anwachsen des Brechungsindex. Ebenso, wenn auch in weit geringerem Masse, weist auch die II. kr.-fl. Phase mit steigender Temperatur eine Zunahme des Koeffi-

zienten auf. In der III. kr.-fl. Phase nimmt derselbe mit steigender Temperatur langsam ab.

Die Dispersion ist für beide Substanzen ausserordentlich hoch, sie kommt trotz des nicht sehr hohen Brechungskoeffizienten der des stark brechenden Glases nahe, wie eine Zusammenstellung zeigt. Für die isotrope Phase beider Substanzen und die I. kr.-fl. Phase des Phenylbenzalamino-α-Äthylzimstäure-n-propylesters ist sie sogar noch grösser.

Substanz	Δn für	Blau → Grün	Grün → Gelb	Gelb → Rot
Glas		0,0466	0,0098	0,0142
Azoxy-α-Methylzimtsäureäthylester	isotrop	—	0,0173	0,0205
	kr.-fl. I o. Str.	—	0,0095	0,0117
	kr.-fl. II „ „	0,0401	0,0067	0,0087
Phenylbenzalamino-α-Äthylzimtsäure-n-propylester	isotrop	0,0492	0,0133	0,0201
	kr.-fl. I o. Str.	0,0448[1])	0,0119	0,0162
	kr.-fl. II „ „	0,0357	0,0066	0,0079
	kr.-fl. III „ „	0,0335	0,0046	0,0070

Die „Ringe im konvergenten, polarisierten Licht" wurden für die III. kr.-fl. Phase der Substanz beobachtet. Die I. kr.-fl. Phase zeigt ebenfalls Axenbilder und zwar auch in dickeren Schichten. Die Ringerscheinung dauert aber nur kurze Zeit und ausserdem verändern die Ringe ihren Durchmesser, diese werden mit fallender Temperatur kleiner. Ein Schluss auf die Änderung der Doppelbrechung lässt sich ohne weiteres nicht ziehen, da ja auch der Brechungsindex des ordentlichen Strahles in dieser Phase sich ausserordentlich stark ändert. Die Doppelbrechung würde sich

1) Die Beobachtungen im Blau für diese Phase sind als weniger genau zu betrachten, da die Einstellungen ausschliesslich mit dem Diopter (p. 17) gemacht werden mussten. Dabei ist die Einstellung auf die wirkliche, genaue Grenze sehr schwierig, der $\Delta\varphi$ ist wahrscheinlich durchgängig um einen konstanten Betrag zu gross gefunden worden. Für kleinere Winkel wird der Brechungskoeffizient und mithin auch die Dispersion (blau → grün) grösser.

leicht mit einem Polarisationsapparat bestimmen lassen, der eine Heizvorrichtung besitzt, die es gestattet, die Temperatur des Präparates genau zu regulieren. Man würde auch zum Ziele kommen, wenn man z. B. das Präparat in einen flachen geschlossenen Glaskasten bringen würde, dessen Inneres mittels elektrischer Hitzdrähte auf beliebige, durch ein Thermometer abzulesende, gleichmässige Temperaturen gebracht werden kann. In diesem Falle liesse sich auch mit Hilfe der optischen Methode die Dicke der Schicht für die betreffende Temperatur bestimmen, indem man den Kasten unter die auf p. 25 beschriebene Vorrichtung bringen würde.

Die Ringdurchmesser der II. kr.-fl. Phase sind um einen kleinen Betrag grösser als die der III. kr.-fl. Phase. Die Ringe dauern nur kurze Zeit und gehen fast unmerklich in die der III. Phase über.

Wie schon auf p. 23 erwähnt wurde, zeigt die dritte kr.-fl. Phase nur in sehr dünnen Schichten Axenbilder. Zur Herstellung der Präparate wurde neben 0,01 mm starkem Wollaston-Draht noch dünne Aluminiumfolie verwendet. Die Dicke der Substanzschicht betrug 0,01125—0,01546 mm, wie aus der Tabelle auf p. 43 ersichtlich wird.

Es wurde nur soviel der Substanz zwischen Deckglas und Objektträger gebracht, dass der Zwischenraum nur zum Teil ausgefüllt wurde, wie dies etwa in Figur IV dargestellt ist. Nach jeder Ringbeobachtung wurde die Dicke der Luftschicht gemessen. Es musste sehr sorgfältig darauf geachtet werden, dass kein Fehler durch die eventuelle Keilförmigkeit der Schicht entstand. Am besten würde es natürlich sein, wenn das Präparat so dargestellt werden könnte, dass die Substanz nur die Mitte des Raumes zwischen den Gläsern einnimmt, denn dadurch wäre die Möglichkeit gegeben, rings herum an verschiedenen Stellen die Dicke der Luftschicht zu messen. Dahingehende Versuche scheiterten zumeist an der Dünnflüssigkeit der isotropen und der I. kr.-fl. Phase. Auch bei der geringsten Keilförmigkeit zog sich durch die Wirkung der Kapillarkräfte die geschmolzene

Masse nach der Spitze des Keils zum Rande hin. Um Fehler, die durch etwaige Keilform bedingt werden konnten, zu vermeiden, wurde mit den benutzten Präparaten in folgender Weise verfahren: Die Substanz zwischen den Gläsern (vergl. Figur IV) wurde über einer kleinen Spirituslampe im Licht einer Na-Flamme geschmolzen. Die Luftschicht zeigt in dem homogenen Licht dunkle Interferenzstreifen gleicher Dicke. Je enger die Streifen nebeneinander liegen, desto stumpfer ist der Keil. Durch Drücken mit der Präpariernadel gelang es in den meisten Fällen, die Streifen bis auf einen oder höchstens zwei zum Verschwinden zu bringen. Erst wenn dies gelungen war, wurde die Ringbeobachtung an dem homogenen Präparat vorgenommen Es wurde eine geeignete Stelle nicht weit vom Rande der Substanz gewählt und dicht daneben wurde die optische Dickenmessung vorgenommen. Zur genauen Fixierung der Stelle wurde das ganze Präparat mit einem Streifen schwarzen Papieres bedeckt, der durch eine kreisrunde Öffnung (Figur IV) von ca. 3 mm Durchmesser nur einen Teil der Substanzschicht und der daran grenzenden Luftschicht frei liess. Der Fehler durch eventuell immer noch bestehende Keilform der Schicht wird somit auf ein Minimum reduziert und kann unter normalen Verhältnissen keinen Einfluss auf die Richtigkeit der Berechnung ausüben. Die gefundenen Resultate stimmen denn auch sehr gut überein, nur für die Beobachtungen 6, 7, 8 ist die Dichte nach der bei der ersten Substanz angewandten Methode durch die Na-Berechnungen korrigiert (Tabelle p. 43).

Die Beobachtung der Ringdurchmesser geschah gleichzeitig für alle Lichtarten wie bei der ersten Substanz, sie liess sich jedoch bedeutend leichter durchführen, da wegen der geringen Dicke der Präparate in den meisten Fällen nur ein einziger Ring auftrat gegen 3—5 beim Azoxy-α-Methylzimtsäureäthylester. Die III. kr.-fl. Phase hat wegen ihrer grossen Zähigkeit den Charakter eines kristallinisch-doppelbrechenden Harzes. Während mit dem Kupferapparat

schon bei ca. 70° durch ausgeschiedene feste Kristalle eine Einstellung nicht mehr zu erreichen war, zeigte das Präparat die Ringerscheinung noch in vielen Fällen, wenn es sich bis auf Zimmertemperatur abkühlte, manchmal war sogar noch nach einigen Tagen ein deutliches, wenn auch schwaches Axenbild erkennbar. Die Grösse der Ringdurchmesser bleibt zuerst konstant und nimmt dann bei der Abkühlung zu, wie folgendes Beispiel zeigt:

Zeit	0^m	1^m	5^m	5^h
Durchmesser	32,8	32,9	33,8	34,0 Skt.

Von einer Benutzung der Heizvorrichtung wurde bei dieser Substanz abgesehen. — Der Beginn der Bildung fester Kristalle ist in allen Fällen bemerkbar durch ein Verblassen der Ringe. Meistens war dann die Beobachtung der Ringdurchmesser schon beendet. Für die Berechnung ist für den Brechungsindex des ordentlichen Strahles der Wert gesetzt, welcher dem Beginn der Auskristallisation entspricht nach den Wahrnehmungen am Kupferapparat, also für (vergl. Tabelle p. 35):

Li-rot $n_a = 1{,}5221$
Na-gelb $n_a = 1{,}5291$
Hg-grün $n_a = 1{,}5343$
Hg-blau $n_a = 1{,}5675$

Das nachstehende Beispiel gibt einen Einblick in die Verhältnisse bei den Beobachtungen.

Schichtdicke $d = 0{,}01213$ mm.

	Li-rot	Na-gelb	Hg-grün	Hg-blau
2φ Skt.	33,4	31,1	28,9	23,2
φ^0	41,03	37,80	35,00	27,78
$a^2 - c^2$	0,1549	0,1574	0,1678	0,2052

Die folgende Tafel enthält die für $a^2 - c^2$ gefundenen Werte.

No.	Dicke	Li-rot	Na-gelb	Hg-grün	Hg-blau
1	0,01125	0,1541	0,1556	0,1637	0,2024
2	1179	0,1522	0,1567	0,1609	0,2123
3	1189	0,1517	0,1566	0,1653	0,2095
4	1213	0,1549	0,1574	0,1678	0,2052
5	1234	0,1516	0,1566	0,1658	0,2058
6	1325	0,1538	0,1564	0,1683	0,2050
7	1359	0,1545	0,1564	0,1701	0,2174
8	1374	0,1519	0,1564	0,1671	0,2041
9	1449	0,1541	0,1574	0,1724	0,2120
10	1489	0,1537	0,1563	0,1655	0,2044
11	1502	0,1504	0,1539	0,1636	0,2025
	Mittel:	0,1530 ± 13	0,1564 ± 06	0,1664 ± 23	0,2078 ± 41

Wie bei der ersten Substanz ist auch bei dieser eine Abhängigkeit der Werte von der Dicke nicht erkennbar.

Als Brechungskoeffizient des ausserordentlichen Strahles erhält man für:

Li-rot $n_e = 1{,}8941$
Na-gelb $n_e = 1{,}9200$
Hg-grün $n_e = 1{,}9670$
Hg-blau $n_e = 2{,}2490$

Nachstehend findet sich eine Zusammenstellung der gefundenen Resultate mit den Werten, die Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn für zwei andere Substanzen ermittelt hat. Zum Vergleich ist von bekannten, stark doppelbrechenden Kristallen der Kalkspat herangezogen.

Kristall	λ	Li-rot 6708	Na-gelb 5893	Hg-grün 5461	Hg-blau 4357	Beobachter
Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäure-äthylester	n_a	1,513	1,520	1,529	1,551	E. Dorn und W. Lohmann
	n_c	$1,872_7$	$1,914_5$	$1,935_1$	$2,169_8$	
	$n_c - n_a$	$0,359_7$	$0,394_5$	$0,406_1$	$0,618_8$	
Äthoxybenzalamino-α-Äthylzimtsäure-äthylester	n_a	$1,522_0$	$1,529_5$	$1,535_0$	$1,570_5$	E. Dorn und W. Lohmann
	n_c	$1,885_1$	$1,907_5$	$1,935_7$	$2,207_4$	
	$n_c - n_a$	$0,363_1$	$0,378_0$	$0,400_7$	$0,636_9$	
Azoxy-α-Methyl-zimtsäureäthylester	n_a	$1,504_3$	$1,512_8$	$1,519_5$	$1,557_{\cdot}$	E. Lehmann
	n_c	$1,890_0$	$1,932_8$	$1,956_4$	$2,010_5$	
	$n_c - n_a$	$0,385_7$	$0,420_0$	$0,436_9$	$0,452_7$	
Phenylbenzalamino-α-Äthylzimtsäure-n-propylester	n_a	$1,522_1$	$1,529_1$	$1,534_3$	$1,567_5$	E. Lehmann
	n_c	$1,894_1$	$1,920_0$	$1,967_0$	$2,249_0$	
	$n_c - n_a$	$0,372_0$	$0,390_9$	$0,432_7$	$0,681_5$	
Kalkspat	n_a	$1,653_7$	$1,658_4$	$1,661_8$	$1,675_8$	
	n_c	$1,484_3$	$1,486_4$	$1,488_0$	$1,494_2$	
	$n_a - n_c$	$0,169_4$	$0,172_0$	$0,173_8$	$0,181_1$	

V. Schluss.

Es wurden die optischen Konstanten folgender Körper bestimmt:

1. Azoxy-α-Methylzimtsäureäthylester,
2. Phenylbenzalamino-α-Äthylzimtsäure-n-propylester.

Für beide Substanzen konnte der Brechungskoeffizient der isotropen Phase und für den ordentlichen Strahl in den kristallinisch-flüssigen Phasen ermittelt werden. Die Angaben sind bis auf drei Dezimalen als genau zu betrachten, jedoch ist bei der zweiten Substanz die durch die Erwärmung bedingte Zersetzung mit in Betracht zu ziehen.

Bezüglich der Abhängigkeit des Brechungskoeffizienten von der Temperatur zeigen beide Substanzen ähnliche Verhältnisse. Gemeinsam ist bei fallender Temperatur die starke Zunahme des Index in der isotropen Phase und dagegen die noch stärkere Abnahme in der I. kr.-fl. Phase, weiterhin in den folgenden kristallinisch-flüssigen Phasen zuerst ein schnelleres Fallen des Brechungskoeffizienten und dann ein langsames Ansteigen. Dem Minimum der II. kr.-fl. Phase der ersten Substanz entspricht der Sprung von der II. zur III. kr.-fl. Phase bei der zweiten.

Der zweite Hauptbrechungskoeffizient konnte für die letzte kristallinisch-flüssige Phase beider Substanzen bestimmt werden. Trotz der grossen Schwierigkeiten besonders bei der Dickenmessung können die Resultate bis auf wenige Einheiten der dritten Dezimale als zuverlässig gelten. — Die beiden Körper befolgen in diesen Phasen dieselben Gesetze wie die einaxigen festen Kristalle.

Die Doppelbrechung ist ausserordentlich stark, mehr als doppelt so gross wie beim Kalkspat. Beachtenswert ist die Tatsache, dass bei den drei Arylidenamino-α-alkylzimtsäureestern die Doppelbrechung nach dem violetten Ende des Spektrums bedeutend zunimmt, während sie bei dem p-Azoxy-α-alkylzimtsäureester (vergl. Tabelle p. 44) normal ungefähr in dem Masse wie beim Kalkspat wächst.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden vom Oktober 1908 bis Mai 1909 im physikalischen Institut der Universität Halle ausgeführt.

Zum Schlusse möchte ich nicht versäumen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn auch an dieser Stelle ergebensten Dank auszusprechen für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit und die dauernde gütige Unterstützung bei ihrer Ausführung.

Lebenslauf.

Am 27. September 1884 bin ich, Erhard Lehmann, in Sonnewalde N.-L. geboren. Zuerst besuchte ich die Volksschule meiner Vaterstadt und kam dann auf die Realschule nach Cottbus. Nach bestandener Schlussprüfung besuchte ich die Oberrealschule in Charlottenburg, die ich Ostern 1905 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich widmete mich dem Studium der Naturwissenschaften und der Mathematik. Meine ersten zwei Semester studierte ich in Berlin. Ostern 1906 siedelte ich nach Halle über, wo ich ausser den oben genannten Fächern noch Geographie studierte. Im W.-S. 07/08 bestand ich die staatliche Turnlehrerprüfung und am 15. Dezember 1909 das examen rigorosum.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

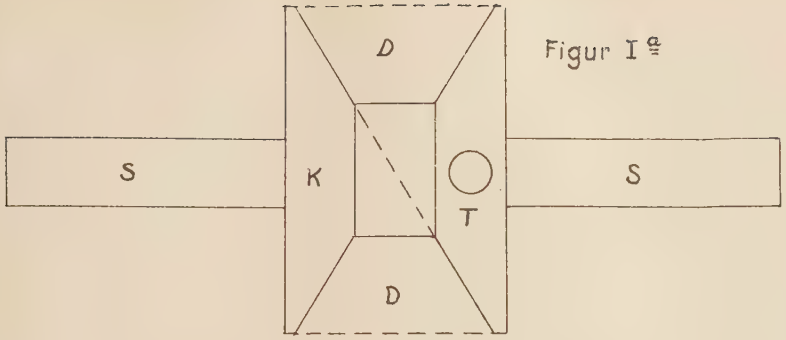
in Berlin:

Biedermann, Claisen, Drude, Fock, Fischer, Gehrke, Helmert, van't Hoff, Lasson, R. J. Meyer, Riehl, Slaby;

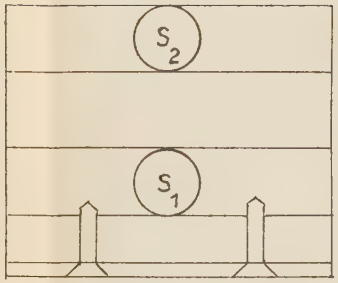
in Halle:

Dorn, Doebner, Eberhard, Fries, Gutzmer, Klebs, Lüdecke, Menzer, Mez, Philippson, Schmidt, Volhardt, Vorländer, Wüst.

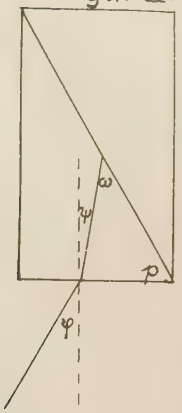
Allen diesen meinen verehrten Lehrern bin ich zu grossem Danke verpflichtet.



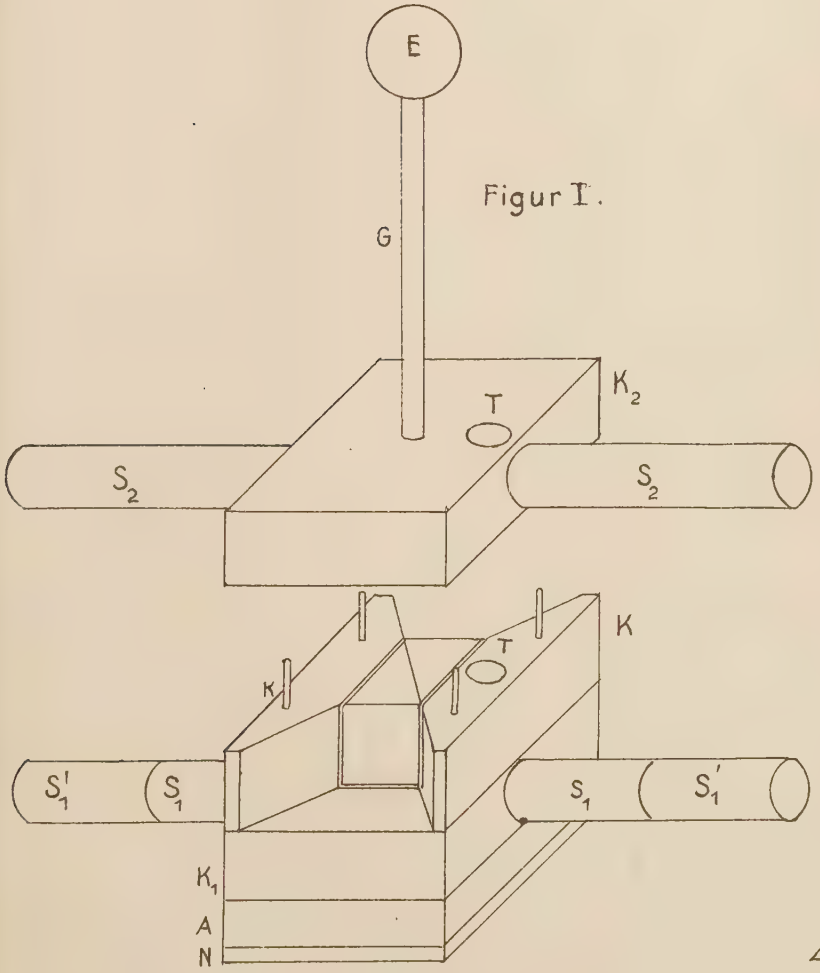
Figur I a



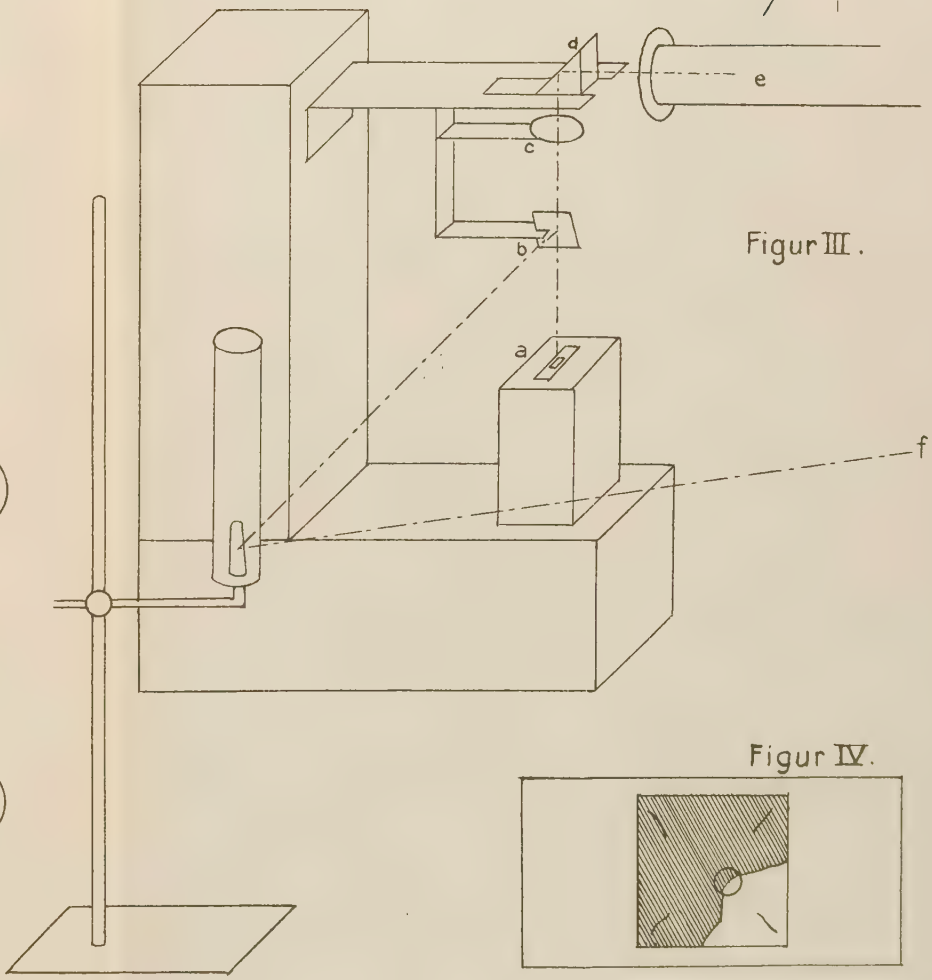
Figur I b



Figur II.



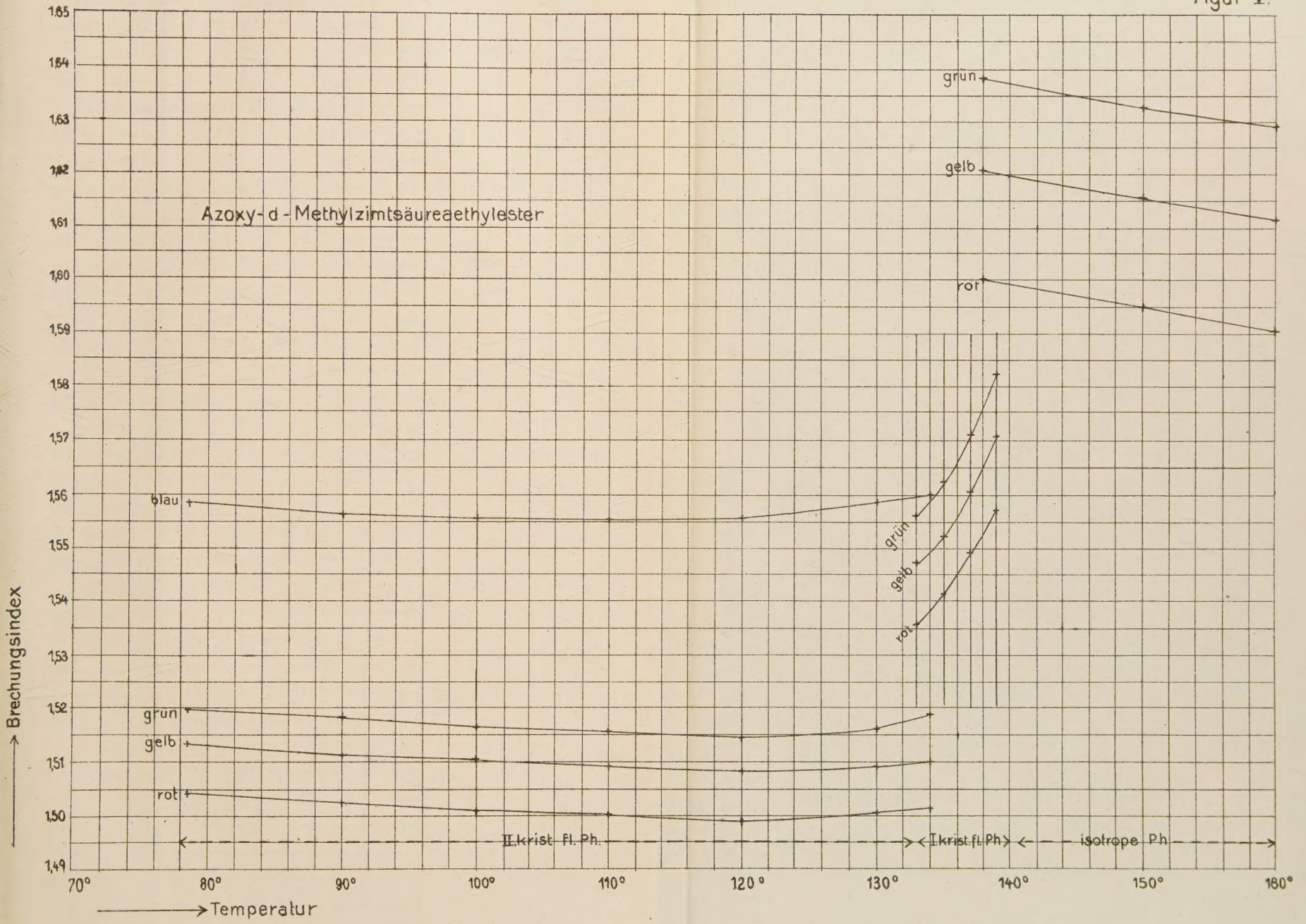
Figur I.



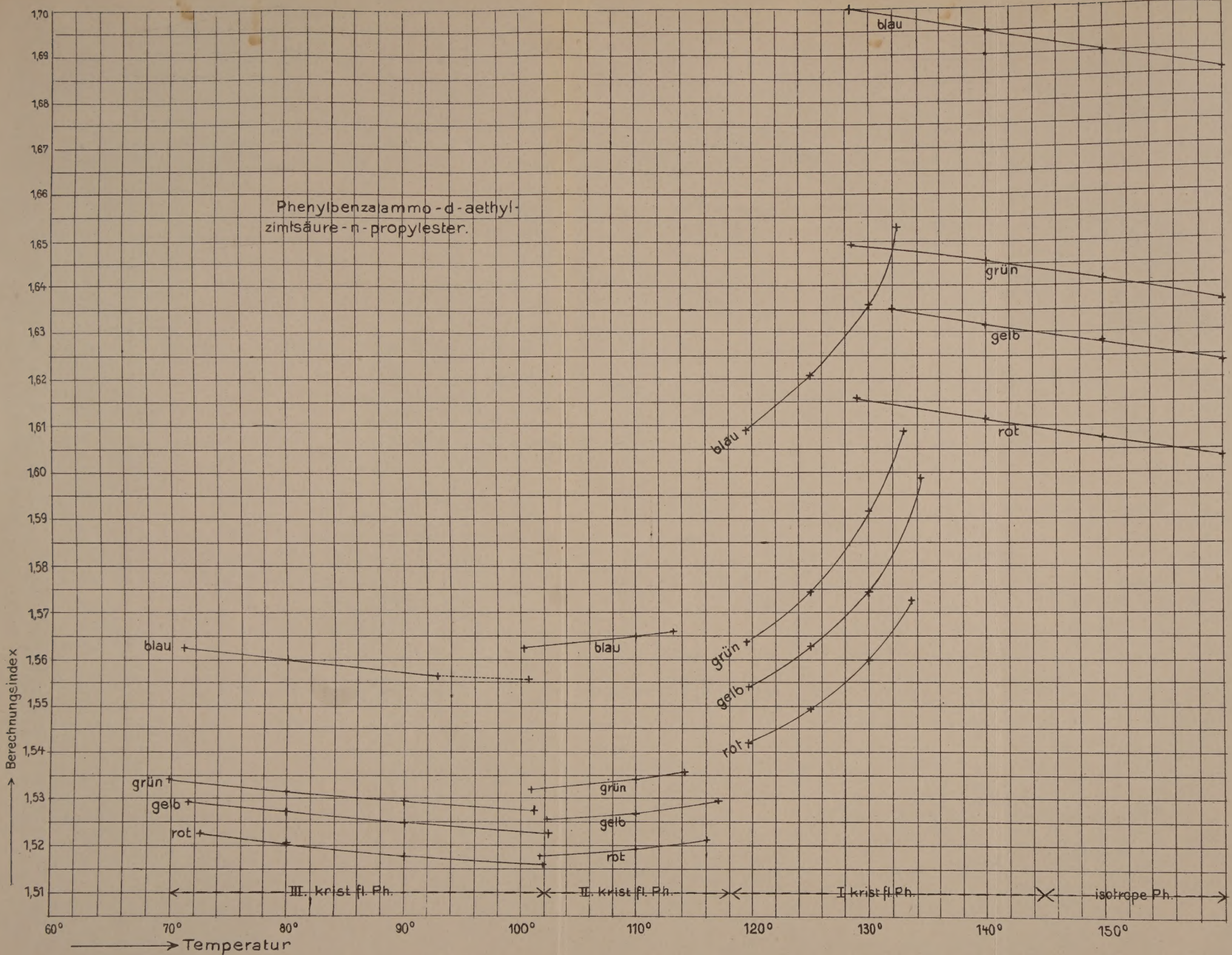
Figur III.

Figur IV.

Figur V.


Azoxy-d-Methylzimtsäureaethylester
grün
gelb
rot
blau
grün
gelb
rot
grün
gelb
rot
II. krist fl. Ph.
I krist. fl. Ph.
isotrope Ph
1,65
1,64
1,63
1,62
1,61
1,60
1,59
1,58
1,57
1,56
1,55
1,54
1,53
1,52
1,51
1,50
1,49
Brechungsindex
70°
80°
90°
100°
110°
120°
130°
140°
150°
160°
Temperatur

Figur VI.


Phenylbenzalammo-d-aethyl-
zimtsäure-n-propylester.
Berechnungsindex
1,70
1,69
1,68
1,67
1,66
1,65
1,64
1,63
1,62
1,61
1,60
1,59
1,58
1,57
1,56
1,55
1,54
1,53
1,52
1,51
blau
grün
gelb
rot
III. krist fl. Ph.
II. krist fl. Ph.
I krist fl. Ph.
isotrope Ph.
60°
70°
80°
90°
100°
110°
120°
130°
140°
150°
Temperatur